

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130329

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl. C08F 16/06
C08F 8/28

(21)Application number : 08-289612 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1996 (72)Inventor : FUJII HIROAKI
BABA YASUHIRO
KAMATA TOSHIMI
OKA KEIKO

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL WATER-CONTAINING GEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject gel which shows a good inhabitation of microorganisms, increased durability and is useful as a support for waste water treatment by spheroidizing liquid drops of a specific mixed aqueous solution and actualizing the drops.

SOLUTION: Liquid drops containing (A) polyvinyl alcohol and (B) a water-soluble alginate salt are brought into contact with an aqueous solution containing (C) an aldehyde and (D) an acid to make the liquid drops spherical and simultaneously effect actualization. For example, in the component A, the average polymerization degree is set to $\geq 1,000$, the saponification degree is set to $\leq 95\text{mol\%}$, and the concentration is set to 1-40wt.%. As the component B, sodium alginate is used in a concentration 1-10wt.%, glyoxal is used as the component C and hydrochloric acid or the like is used as the component D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the spherical water gel used for waste water treatment etc., and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The research is prosperous in macromolecule water gel as an alternative of living body gels, such as support of a biocatalyst, a water retention agent, a cold insulator, and an eye, the skin, a joint, the gradual release material of a medicine, and a base material of an actuator. As a macromolecule material used as the raw material of such water gels, there are an agar, an alginate, a carrageenan, a polyacrylamide, polyvinyl alcohol, a photoresist, etc. As support used for waste water treatment etc., it is required that a water content is high, that it excels in the permeability of oxygen or a substrate, that compatibility with a living body should be high, etc., and especially polyvinyl alcohol (it is hereafter written as PVA) is excellent as a material which fulfills these conditions. After contacting the mixed-water solution of PVA and a sodium alginate in calcium chloride solution and spheroidizing it as the support for waste water treatment, and support for bioreactors conventionally, the method (JP,58-36630,A) of performing freeze partial dehydration etc. is learned after pouring into mold the method (JP,64-43188,A) and PVA solution which perform freeze defrosting.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The compatibility of a microorganism is high and the PVA gel by the conventional freezing process demonstrates capacity as support of waste water treatment. However, since the crystallization is insufficient, it is the gel by physical crystallization, this has underwater large PVA elution, when it uses for waste water treatment, it foams in an aerator, or the problem of COD of a treated water increasing produces it. Moreover, when it is used for waste water treatment for a long period of time, there is a trouble that a gel base material deteriorates. On the other hand, in waste water treatment, it is used in many cases, making support flow, and a spherical is required in many cases as a configuration of support. Although the method (JP,7-41516,A) of adding water-soluble-polymer polysaccharide, for example, a sodium alginate, to an undiluted solution, being dropped at cation content solution, for example, calcium chloride solution, as the method of spherical molding, and acetalizing after spherical molding is learned, this method has troubles, such as producing precipitate, in order that cations, such as calcium, may mix in acetalization liquid, and the complicated process of carrying out separation recovery of the precipitate with acetalization liquid is needed.

[0004]

[The means for solving invention] This invention persons find out the manufacture method of the spherical water gel characterized by acetalizing while spheroidizing by contacting the drop of the mixed-water solution containing polyvinyl alcohol and a water-soluble alginate in the solution containing an aldehyde compound and an acid, as a result of inquiring wholeheartedly. Furthermore, this invention persons also find out the manufacture method of the spherical water gel characterized by acetalizing, after contacting the drop of the mixed-water solution containing polyvinyl alcohol and a water-soluble

alginate in the solution containing an acid.

[0005]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the manufacture method of the spherical water gel of this invention is explained in detail. As for the average degree of polymerization of PVA used for the PVA solution of this invention, 1000 or more are desirable, and 1500 especially or more are desirable. More than 95 mol % of the degree of saponification of PVA is desirable, and more than its 98 mol % is desirable. From an on-the-strength side, the concentration of PVA solution has the desirable larger one, and its smaller one is desirable from the habitation nature of a microorganism. Therefore, 1 - 40 % of the weight is desirable, and 3 - 20 % of the weight is more desirable. A water-soluble alginate is mixed in PVA solution. For example, a sodium alginate, a potassium alginate, an ammonium alginate, etc. are mentioned. The concentration of a water-soluble alginate especially has 0.2 - 5 desirable % of the weight 0.1 to 10% of the weight because of spherical molding. Moreover, in a mixed-water solution, you may add a well-known component in the range which does not check gelling. For example, the reinforcing materials of the biodegradability matter for making a microorganism, an enzyme, a culture medium, and gel into porosity, dissolved solids, and gel etc. are mentioned.

[0006] the above-mentioned mixed-water solution -- for example, -- or you make it dropped from a tubular mouthpiece -- or spraying -- by making it spray from a mouthpiece, a drop is made to form and, subsequently this drop is contacted in the solution containing an aldehyde compound and an acid. By becoming spherical with surface tension and contacting an aldehyde compound and the solution containing an acid, the drop of a mixed-water solution is acetalized while spherical molding is carried out. As an aldehyde compound, glyoxal, formaldehyde, a benzaldehyde, succinic aldehyde, a malondialdehyde, a glutaraldehyde, a horse mackerel pin aldehyde, a terephthal aldehyde, a NONANJI R, etc. are mentioned. As an acid, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and a phosphoric acid, oxalic acid, and an acetic acid, are mentioned. 0.1-5 mols [1.] /and acid concentration have [the concentration of an aldehyde compound] desirable 1. in 1-6 mols /. In the solution containing an aldehyde compound and an acid, you may add a well-known component in the range which does not check acetalization. For example, you may add the matter which suppresses fault swelling of molding, and the dissolution, for example, a sodium sulfate, an ammonium sulfate, etc.

[0007] The spherical water gel obtained by this invention has the good habitation nature of a microorganism, and its endurance is also high. Moreover, since there is no solidification process by the cation, the complicated process of carrying out separation recovery of the precipitate from acetal liquid becomes unnecessary, and can manufacture gel easily. A process is not only simplified, but compared with that which acetalized after the conventional cation solidification, the surface structure also became a non-dense and the bird clapper made clear the still more surprising spherical water gel especially obtained by this invention in the structure where a microorganism tends [comparatively] to live.

[0008]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely.

The roller pump equipped with the silicon tube which attached the nozzle with a bore of 3mm at the nose of cam for 8 % of the weight (average-degree-of-polymerization 1700 and degree % of 99.8 mols of saponification) of PVA(s) by example 1 Kuraray Co., Ltd., and the mixed-water solution of 1 % of the weight of sodium alginates. It rinsed, after sending the liquid the speed for 5ml/, being dropped at formaldehyde 30g agitated with the stirrer/l., a 200g [1.] sulfuric acid, and 30-degree C solution of 150g/l. of sodium sulfates and being immersed for 100 minutes. Consequently, the spherical water gel which was rich in flexibility with a diameter of about 4mm was obtained. The degree of acetalization of this water gel was 35-mol %. In order to check the water resistance, endurance, and microorganism habitation nature of this water gel, the durability test and the TOC removal examination were carried out. As a durability test, water gel 500g was immersed in the waste-water-treatment tub of Kuraray Okayama Works for one year, and the weight retention one year after water gel was measured. Moreover, as a TOC removal examination, after water gel 500g was immersed in the waste-water-

treatment tub of Kuraray Okayama Works for one month, water gel 100g was taken out, it put in during 11. of drainage adjusted to TOC500mg/the liter, aeration was carried out, and the TOC removal speed per gel weight was measured. A result is shown in Table 1.

[0009] It rinsed, after sending the liquid the speed for 5ml/by the roller pump equipped with the silicon tube which attached the nozzle with a bore of 3mm at the nose of cam for the 8 same % of the weight of PVA(s) and same mixed-water solution of 1 % of the weight of sodium alginates as example 2 example 1, being dropped at 100g [1.] sulfuric-acid solution and being immersed in formaldehyde 20g/l., and 200g/l. 40 degree-C sulfuric acid solution for 90 minutes. Consequently, the spherical water gel which was rich in flexibility with a diameter of about 4mm was obtained. The degree of acetalization of this water gel was 31-mol %. The durability test and the TOC removal examination were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0010] The liquid was sent the speed for 5ml/by the roller pump equipped with the silicon tube which attached the nozzle with a bore of 3mm at the nose of cam for the 8 same % of the weight of PVA(s) and same mixed-water solution of 1 % of the weight of sodium alginates as example of comparison 1 example 1, it was dropped at 0.1 mols [which were agitated with the stirrer //1.] calcium chloride solution, and spherical molding was obtained. It rinsed, after this spherical molding was dropped at formaldehyde 30g/l., a 200g [1.] sulfuric acid, and 30-degree C solution of 150g/l. of sodium sulfates and being immersed for 100 minutes. Consequently, the spherical water gel which was rich in flexibility with a diameter of about 4mm was obtained. The degree of acetalization of this water gel was 35-mol %. The durability test and the TOC removal examination were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0011] The liquid was sent the speed for 5ml/by the roller pump equipped with the silicon tube which attached the nozzle with a bore of 3mm at the nose of cam for the 8 same % of the weight of PVA(s) and same mixed-water solution of 1 % of the weight of sodium alginates as example of comparison 2 example 1, it was dropped at 0.1 mols [which were agitated with the stirrer //1.] calcium chloride solution, and spherical molding was obtained. This spherical molding was frozen at -20 degrees C for 12 hours, and it thawed at the room temperature. Consequently, the spherical water gel which was rich in flexibility with a diameter of about 4mm was obtained. The durability test and the TOC removal examination were performed like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0012] Cast the same 8-% of the weight solution of PVA(s) as example of comparison 3 example 1 into the tray so that it might become 4mm in thickness, and it was made to freeze with a -20-degree C freezer for 12 hours, and was made to thaw at a room temperature. The obtained tabular molding was cut on 4mm square. The durability test and the TOC removal examination were performed like the example 1. However, in the TOC removal examination, the fluidity of water gel was very bad. A result is shown in Table 1.

[0013]

[Table 1]

	耐久試験	TOC除去試験	
	重量保持率 (%)	TOC除去速度 (mg-TOC/g - ゲル・h)	流動 状態
実施例 1	99.5	1050	良好
実施例 2	99.1	1010	良好
比較例 1	98.9	890	良好
比較例 2	53.3	880	良好
比較例 3	49.9	510	不良

[0014]

[Effect of the Invention] The spherical water gel obtained by the manufacture method of this invention

the passage clear also from the above-mentioned example has the good habitation nature of a microorganism, and since endurance also improves, it excels as support for waste water treatment. Moreover, the manufacture method of this invention is industrially useful from the ability to simplify a process.

[Translation done.]

**Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the spherical water gel characterized by acetalizing while spheroidizing by contacting the drop of the mixed-water solution containing polyvinyl alcohol and a water-soluble alginate in the solution containing an aldehyde compound and an acid.

[Claim 2] The manufacture method of the spherical water gel characterized by acetalizing after contacting the drop of the mixed-water solution containing polyvinyl alcohol and a water-soluble alginate in the solution containing an acid.

[Translation done.]

NC
(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平10-130329

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl.⁸
C 08 F 16/06
8/28

識別記号

F I
C 08 F 16/06
8/28

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L. (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-289612

(22)出願日 平成8年(1996)10月31日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 藤井 弘明

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社
クラレ内

(72)発明者 馬場 泰弘

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72)発明者 鎌田 啓美

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状含水ゲルの製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 ポリビニルアルコールおよび水溶性アルギン酸塩を含有する混合水溶液の液滴を、アルデヒド化合物および酸を含む水溶液に接触させることにより球状化すると共にアセタール化することを特徴とする球状含水ゲルの製造方法。

【効果】 本発明の製造方法により得られた球状含水ゲルは、微生物の棲息性がよく、耐久性も向上することから、排水処理用担体として優れている。また、本発明の製造方法は、工程が簡略化できることから、工業的に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコールおよび水溶性アルギン酸塩を含有する混合水溶液の液滴を、アルデヒド化合物および酸を含む水溶液に接触させることにより球状化すると共にアセタール化することを特徴とする球状含水ゲルの製造方法。

【請求項2】 ポリビニルアルコールおよび水溶性アルギン酸塩を含有する混合水溶液の液滴を、酸を含む水溶液に接触させた後、アセタール化することを特徴とする球状含水ゲルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排水処理などに用いられる球状含水ゲルおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子含水ゲルは、生体触媒の担体、保水剤、保冷剤、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材として、その研究が盛んである。これらの含水ゲルの原料となる高分子素材としては、寒天、アルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、光硬化性樹脂などがある。排水処理などに用いる担体としては、含水率が高いこと、酸素や基質の透過性に優れていること、生体との親和性が高いことなどが要求され、特に、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）はこれらの条件を満たす材料として優れている。従来、排水処理用担体、バイオリアクター用担体としては、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させて球状化した後、凍結解凍を行なう方法（特開昭64-43188号）、PVA水溶液を鋳型に注入後、凍結部分脱水を行なう方法（特開昭58-36630号）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の凍結法によるPVAゲルは、微生物の親和性が高く排水処理の担体として能力を発揮する。しかし、これは物理的な結晶化によるゲルであり、その結晶化は不十分であるため、水中へのPVA溶出が大きく、排水処理に用いた場合には曝気槽で泡立ったり、処理水のCODが増加するなどの問題が生じる。また、排水処理に長期間使用しているとゲル基材が劣化するという問題点がある。一方、排水処理において、担体は流動させて使用する場合が多く、担体の形状として球状を要求される場合が多い。球状成型の方法としては、水溶性高分子多糖類たとえばアルギン酸ナトリウムを原液に添加し、カチオン含有水溶液たとえば塩化カルシウム水溶液に滴下し、球状成型後アセタール化するという方法（特開平7-41516号）が知られているが、この方法はカルシウムなどのカチオンがアセタール化液に混入するため、沈殿物を生じるなどの問題

点があり、沈殿物をアセタール化液と分離回収するといった煩雑な工程が必要となってくる。

【0004】

【発明を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、ポリビニルアルコールおよび水溶性アルギン酸塩を含有する混合水溶液の液滴を、アルデヒド化合物および酸を含む水溶液に接触させることにより球状化すると共にアセタール化することを特徴とする球状含水ゲルの製造方法を見出したものである。さらに、本発明者らは、ポリビニルアルコールおよび水溶性アルギン酸塩を含有する混合水溶液の液滴を、酸を含む水溶液に接触させた後、アセタール化することを特徴とする球状含水ゲルの製造方法を見出したものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の球状含水ゲルの製造方法について詳細に説明する。本発明のPVA水溶液に用いるPVAの平均重合度は1000以上が好ましく、特に1500以上が好ましい。PVAのケン化度は、95モル%以上が好ましく、98モル%以上が好ましい。PVA水溶液の濃度は、強度面からは大きいほうが好ましく、微生物の棲息性からは小さいほうが好ましい。したがって、1～40重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましい。PVA水溶液には、水溶性アルギン酸塩を混合する。たとえば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸アンモニウムなどが挙げられる。水溶性アルギン酸塩の濃度は、球状成型のため0.1～10重量%、とりわけ0.2～5重量%が好ましい。また、混合水溶液にはゲル化を阻害しない範囲で公知の成分を添加してもよい。例えば、微生物、酵素、培地、ゲルを多孔質にするための生分解性物質や溶解性物質、ゲルの補強材などが挙げられる。

【0006】上記の混合水溶液を例えば、管状の口金から滴下させるか、または噴霧口金から噴霧させることによって液滴を形成させ、次いで該液滴をアルデヒド化合物および酸を含む水溶液に接触させることにより、球状成型されるとともにアセタール化される。アルデヒド化合物としては、グリオキザール、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、スクシンアルデヒド、マロンジアルデヒド、グタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ノナンジアールなどが挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。アルデヒド化合物の濃度は、0.1～5モル/リットル、酸濃度は1～6モル/リットルが好ましい。アルデヒド化合物および酸を含む水溶液には、アセタール化を阻害しない範囲で公知の成分を添加してもよい。例えば、成型物の過膨潤、溶解を抑制する物質、たとえば硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどを添加してもよい。

【0007】本発明により、得られた球状含水ゲルは、微生物の棲息性がよく、耐久性も高い。また、カチオンによる凝固工程がないため、沈殿物をアセタール液から分離回収するといった煩雑な工程は必要なくなり、容易にゲルを製造することができる。さらに驚くべきことに、本発明により得られた球状含水ゲルは、従来のカチオン凝固後アセタール化したものに比べ、工程が簡略化されるだけでなく、表面構造も疎となり、微生物が比較的棲息しやすい構造になることが判明した。

【0008】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

(株)クラレ製のPVA(平均重合度1700、ケン化度9.8モル%)8重量%およびアルギン酸ナトリウム1重量%の混合水溶液を、先端に内径3mmのノズルを取り付けたシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5ミリリットル/分の速度で送液し、スターラーで攪拌したホルムアルデヒド30g/リットル、硫酸200g/リットルおよび硫酸ナトリウム150g/リットルの30℃の水溶液に滴下し、100分間浸漬した後、水洗した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのアセタール化度は35モル%であった。この含水ゲルの耐水性、耐久性および微生物棲息性を確認するため、耐久試験、TOC除去試験を実施した。耐久試験として、含水ゲル500gを(株)クラレ岡山工場の排水処理槽に1年間浸漬し、含水ゲルの1年後の重量保持率を測定した。また、TOC除去試験として、含水ゲル500gを(株)クラレ岡山工場の排水処理槽に1ヶ月間浸漬した後、含水ゲル100gを取り出し、TOC500mg/リットルに調整した排水1リットル中に入れて曝気し、ゲル重量当たりのTOC除去速度を測定した。結果を表1に示す。

【0009】実施例2

実施例1と同様のPVA8重量%およびアルギン酸ナトリウム1重量%の混合水溶液を、先端に内径3mmのノズルを取り付けたシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5ミリリットル/分の速度で送液し、100g/リットルの硫酸水溶液に滴下した後、ホルムアル

デヒド20g/リットルおよび硫酸200g/リットル40℃の水溶液に90分間浸漬した後、水洗した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのアセタール化度は31モル%であった。実施例1と同様にして耐久試験およびTOC除去試験を行った。結果を表1に示す。

【0010】比較例1

実施例1と同様のPVA8重量%およびアルギン酸ナトリウム1重量%の混合水溶液を、先端に内径3mmのノズルを取り付けたシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5ミリリットル/分の速度で送液し、スターラーで攪拌した0.1モル/リットルの塩化カルシウム水溶液に滴下し、球状成型物を得た。この球状成型物をホルムアルデヒド30g/リットル、硫酸200g/リットルおよび硫酸ナトリウム150g/リットルの30℃の水溶液に滴下し、100分間浸漬した後、水洗した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのアセタール化度は35モル%であった。実施例1と同様にして耐久試験およびTOC除去試験を行った。結果を表1に示す。

【0011】比較例2

実施例1と同様のPVA8重量%およびアルギン酸ナトリウム1重量%の混合水溶液を、先端に内径3mmのノズルを取り付けたシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5ミリリットル/分の速度で送液し、スターラーで攪拌した0.1モル/リットルの塩化カルシウム水溶液に滴下し、球状成型物を得た。この球状成型物を-20℃で12時間凍結させ、室温で解凍した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。実施例1と同様にして耐久試験およびTOC除去試験を行った。結果を表1に示す。

【0012】比較例3

実施例1と同様のPVA8重量%水溶液を厚さ4mmになるようにトレーに流延し、-20℃の冷凍庫で12時間凍結させ、室温で解凍させた。得られた板状成型物を4mm角に切断した。実施例1と同様にして耐久試験およびTOC除去試験を行った。但し、TOC除去試験においては含水ゲルの流動性が非常に悪かった。結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

	耐久試験	T O C 除去試験	
	重量保持率 (%)	T O C 除去速度 (mg-TOC/g - ゲル・h)	流動 状態
実施例 1	99.5	1050	良好
実施例 2	99.1	1010	良好
比較例 1	98.9	890	良好
比較例 2	53.3	880	良好
比較例 3	49.9	510	不良

【0014】

【発明の効果】上記の実施例からも明らかなどおり、本発明の製造方法により得られた球状含水ゲルは、微生物*

*の棲息性がよく、耐久性も向上することから、排水処理用担体として優れている。また、本発明の製造方法は、工程が簡略化できることから、工業的に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 岡 桂子
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内